

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

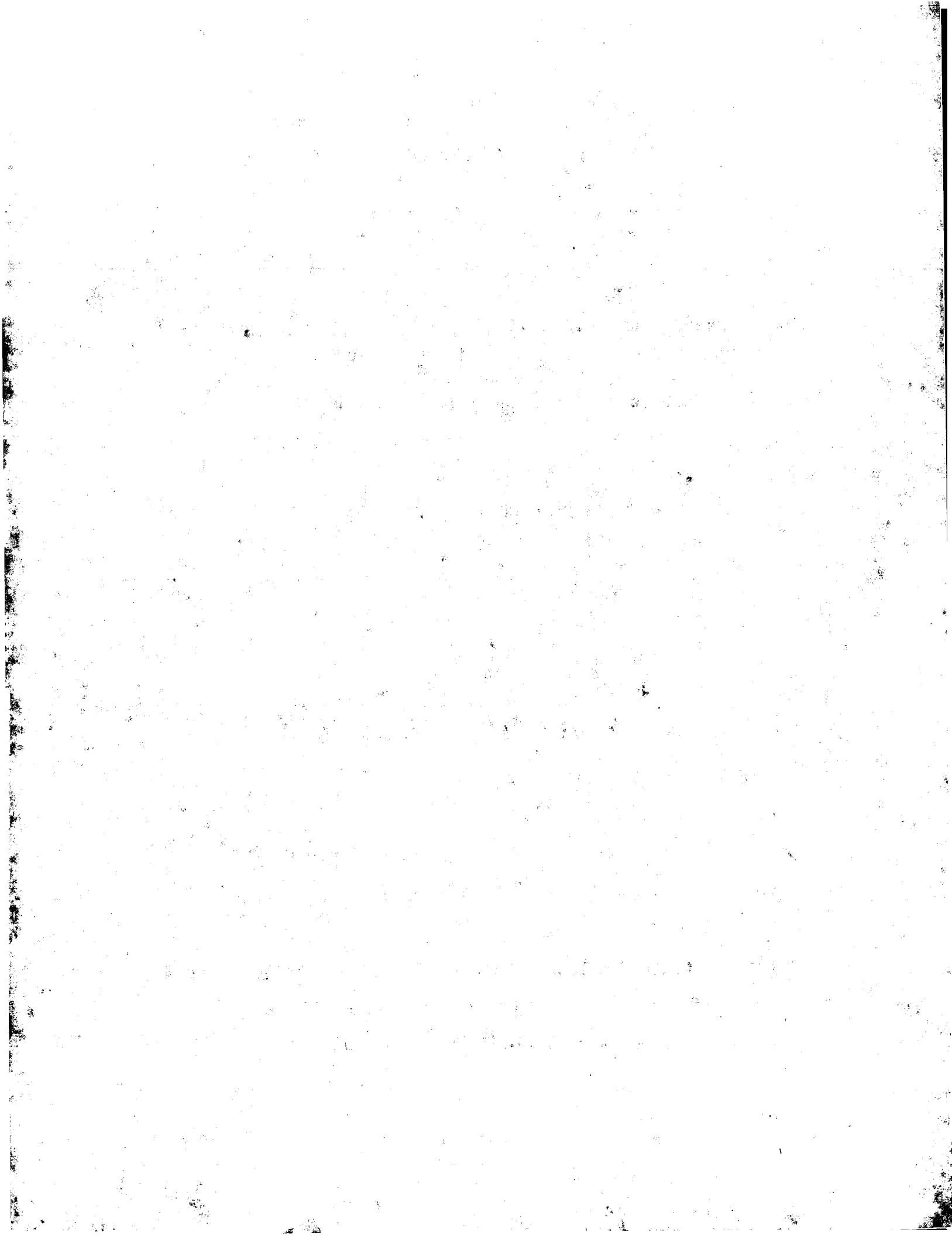
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167807
(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.CI.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 11-348905

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1999

(72)Inventor : NAKAMURA SHIGERU

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOOELECTROCHEMICAL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide photoelectric conversion element having high energy conversion efficiency and a photoelectrochemical cell using the same.

SOLUTION: Semiconductor particle layer disposed on conductive support and adsorbing pigment is processed with a solution containing basic polymer compound and then a photoelectric conversion element and a photoelectrochemical cell are obtained by superposing on counter electrodes with a fused salt electrolyte in between.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

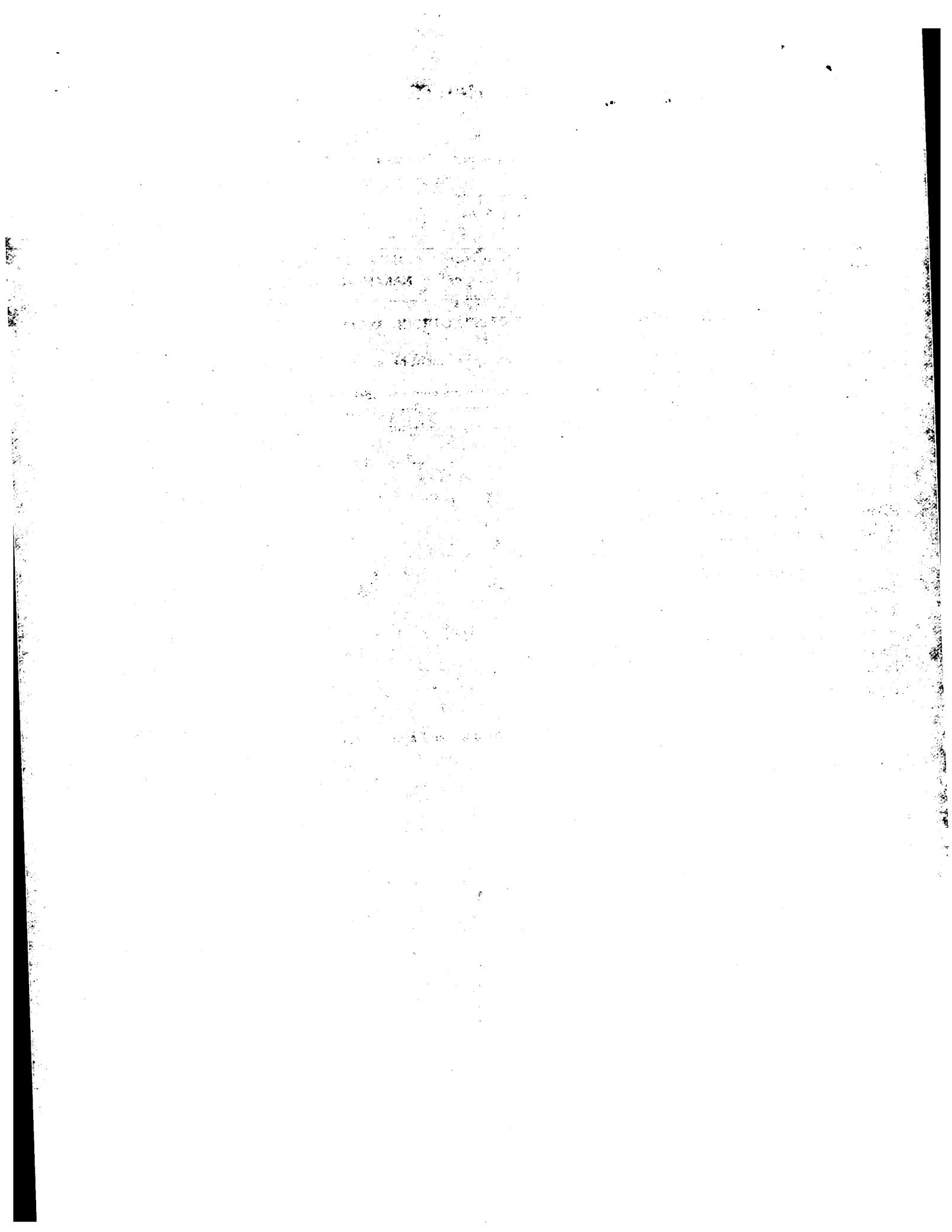
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-167807

(P2001-167807A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)In.Cl' H01M 14/00 H01L 31/04

類別記号 P1 H01M 14/00 H01L 31/04

代理人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県横浜市中区210番地

代表人 100073974

富士写真フィルム株式会社内

Fターム(参考) S051 A114 SH02 A006 A516 B800 C016 E04

E016 E220 H0102

請求項の数6 O.L (全28頁)

(21)出願番号 特願平11-348905

出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

(22)出願日 平成11年12月8日(1999.12.8)

代理人 100073974

Fターム(参考) S051 A114 SH02 A006 A516 B800 C016 E04

E016 E220 H0102

請求項の数6 O.L (全28頁)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県横浜市中区210番地

(72)発明者 中村 茂

神奈川県横浜市中区210番地 富士写真

(74)代理人 100073974

富士写真フィルム株式会社内

(75)発明の名称 光電変換素子および光電気化学電池

(54) [発明の名称] 光電変換素子および光電気化学電池

(55) [要約]

【課題】 高いエネルギー変換効率の光電変換素子およびこれを用いた光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 耐電性支持体上に設置された、色系が吸着された半導体微粒子層を、塗膜状高分子化合物を含む

する溶波で処理した後、溶融塩電解質をはさんで、対

極と組ね合わせることで光電変換素子および光電気化学

電池を構成する。

(56) [発明の詳細な説明]

(10001)

【発明の属する技術分野】 本発明は色系により増感され

た半導体微粒子を用いた光電変換素子および

これに用いた光電気化学電池に関する。さらに

は、これを用いた光電変換素子および

光電気化学電池に関する。

(10002)

【従来の技術】 現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽

電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン

太陽電池、テルル化カドミウムセレン化インジウム鋼

等の化合物太陽電池の性能が、実用化の主力技術となっ

ており、太陽光エネルギー変換効率として10%近い効

率効率が得られている。しかし、将来に向けてこれらを

普及させる上では、蓄積製造にかかるエネルギーコスト

が高く製品化への環境負荷が大きいこと、ユーザーに

おもての電子を含む太陽光、溶融塩を含む電解質および半導

素子を含む電解質により遮

された。

(1) 導電性支持体、少なくとも色系を吸着した半導

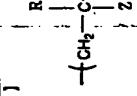
素子を含む電解質および半導

(2)

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 耐電性支持体、少なくとも色系を吸着した半導体微粒子を含む感光型、溶融塩を含む電解質および対極を有する光電変換素子において、色系を吸着した半導体微粒子が、一層式(1)で設けられる増感性高分子化合物を含む流れて処理されることを特徴とする光電変換素子。

〔化1〕



〔I〕

〔II〕

〔III〕

〔IV〕

〔V〕

〔式(1)中、R₁は水系原子または炭素原子数が1ないし4個のアルキル基を表す。Zは、金属系複素環を有する基を表す。Eはエチレン性不飽和基を有する化合物から誘導される繰り返し単位を表す。x及びyは各々繰り返し単位のモル比を表す。xは5モル%以上100モル%以下、yはモル%以上95モル%以下である。しかし、Zはビリジル基である場合は、xは100モル%でyはない。〕

〔請求項2〕 色系を吸着した半導体微粒子が、前記一部式(1)で設けられる増感性高分子化合物を含む流れて処理することを特徴とする光電変換素子。

〔請求項3〕 前記Zで表される基中の金属系複素環がミダゾール環であることを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子。

〔請求項4〕 前記半導体微粒子を更に2官能以上の求電子性銀錯離を含む流れて処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子。

〔請求項5〕 2官能性以上の求電子性銀錯離が、臭化アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン酸エチル化合物から選ばれる請求項4記載の光電変換素子。

〔請求項6〕 請求項1～5のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

〔発明の詳細な説明〕

(10001)

〔発明の属する技術分野〕 本発明は色系により増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および光電気化学電池に関する。さらに、これを用いた光電気化学電池の構成する。

〔発明の目的〕 本発明の目的は、エネルギー変換効率をより高めることである。本発明のさらには、半導体微粒子を含む光電変換素子および光電気化学電池において、開放電圧を増加させること、特に長時間によっても開放電圧が維持できる手段を提供すること、特に長時間によっても開放電圧が維持できる手段を提供することにある。

〔解決手段〕 本発明の課題は本発明をより適切に特定する下記の車両および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

つてエネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面積化も容易な有機材料をシリコンい替わる感光材料として用いた太陽電池がこれまでに多く提案されてきたが、エネルギー変換効率が1%以下と低く、耐久性も悪いという問題があつた。こうした状況の中で、Nature (305 3巻、第373～740頁、1991年) および米国特許#492721号等に、色系によつて増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および太陽電池、ならびにこの作製に必要な材料および製造技術が開示された。提案された電池は、ルチウム樹脂によって分光増感された複数太陽電池である。この方式の利点は二段階チタン等の安価な複素化合物半導体を高純度まで精製する必要なしに用いることができるため、安価な光電変換素子として提供できる点であり、第二には用いられる色系の吸収がプロードであり、広い可視光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できることである。

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 耐電性支持体、少なくとも色系を吸着した半導体微粒子を含む感光型、溶融塩を含む電解質および対極を有する光電変換素子において、色系を吸着した半導体微粒子が、一層式(1)で設けられる増感性高分子化合物を含む流れて処理されることを特徴とする光電変換素子。

〔化1〕

〔式(1)中、R₁は水系原子または炭素原子数が1ないし4個のアルキル基を表す。Zは、金属系複素環を有する基を表す。Eはエチレン性不飽和基を有する化合物から誘導される繰り返し単位を表す。x及びyは各々繰り返し単位のモル比を表す。xは5モル%以上100モル%以下、yはモル%以上95モル%以下である。しかし、Zはビリジル基である場合は、xは100モル%でyはない。〕

〔請求項2〕 色系を吸着した半導体微粒子が、前記一部式(1)で設けられる増感性高分子化合物を含む流れて処理することを特徴とする光電変換素子。

〔請求項3〕 前記Zで表される基中の金属系複素環がミダゾール環であることを特徴とする請求項1または2記載の光電変換素子。

〔請求項4〕 前記半導体微粒子を更に2官能以上の求電子性銀錯離を含む流れて処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子。

〔請求項5〕 2官能性以上の求電子性銀錯離が、臭化アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン酸エチル化合物から選ばれる請求項4記載の光電変換素子。

〔請求項6〕 請求項1～5のいずれかの光電変換素子を用いた光電気化学電池。

(10004)

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明の目的は、エネルギー変換効率に優れた色系地感光電変換素子および光電気化学電池を提供することである。本発明のさらには、半導体微粒子は、不揮発性の常温活性塩から成る電解質を用いた色系地感光電変換素子および光電気化学電池において、開放電圧を増加させること、特に長時間によっても開放電圧が維持できる手段を提供すること、特に長時間によっても開放電圧が維持できる手段を提供することにある。

〔解決手段〕 本発明の課題は本発明をより適切に特定する下記の車両および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

素子を含む電解質および半導

三

(1) 式(1)中、R₁は水素原子または炭素原子で表す。Z₁は、含留基子数がないし4個のアルキル基を表す。Z₂は、含留基子数がないし4個のアルキル基を表す。Z₃は、含留基子数が1以上4以下のアルキル基を表す。Z₄は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。Z₅は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。Z₆は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。Z₇は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。Z₈は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。Z₉は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。Z₁₀は、含留基子数が1以上のアルキル基を表す。

(2) 色素を吸着した半導体微粒が、一般式(1)である。但し、Z₂がビリジル基である場合は、Xは1.0モル%ではない。

で取扱われる塩基性高分子を貯蔵してなることを特徴とする、上記(1)項記載の光電変換装置。
(3) 乙で示される装置の金属蒸発部がイミダゾール環である、前記(1)項または(2)項に記載の光電変換装置。

著者。 (6) 前記(1)から(5)に記載のいずれかの光電変換素子を用いた光電化学電池。
[1008] [発明の実施の形態] 以下に本発明について詳細に説明

〔1〕光電変換素子
本実験の光電変換素子は、図1に示すように、導電層1、感光層20、荷電移動層30、対陰極電極40の順に構成し、前記感光層20と色素22によって増倍された半導体粒子21と当該半導体粒子21との間の空隙間に電荷移動層30

から浸透した電解質濃度から構成する。本説明は、感光層の色素吸着半導体粒子を本発明の合乳酸樹脂系を有する塗装性高分子化合物を含む液により処理し、電荷移動型が溶融塗膜を含む電解質面であることを特徴とする。

上記の構成で、電荷移動型30に用いる材料と同じ成分からなる。また光电変換粒子を強化材と付与するために、導電層10側および／または対導電層40側に、

114

しい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子は太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導きを設けたものを利用するがよい。透明ポリマー／フィルムとしては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンフタレート(PEN)、シンジオタックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリガネット(PC)、ポリアリレート(PA)、ポリオレイン(PE)、ポリエチルスルファン(PEFS)、セオジン(PEI)、環状ポリオレフィン、ブローフェノキシ等がある。十分な透明性を確保するため導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチック支持体上に当り0.01~10mgとするのが好ましい。

【0.016】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的

属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル等の金属であり、特にアルミニウムおよび銅が好ましい。金の上にフッ素をドープした酸化スズ、またはITO膜等の透明導電膜を設けるのが好ましい。また透明導

を透明基板に貼けた後、透明導電膜上に金属性リードを配置するのも好ましい。金属リード部間にによる射出光遮蔽下ではましくは10%以内、より好ましくは1~5%である。

ゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離、電子と正孔を生ずる。色素印感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生として色素において起こり、半導体感光部はこのを受け取り、伝達する役割を担う。本分明で用いる

生
こ
享
好

体は光起電下伝導体電子がキャリアーとなり、ア
ンド電流を与えるN型半導体であることが好ましい。
【0018】(1) 半導体微粒子
半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムの
半導体单体、III-V系化合物半導体、金属性のカリ
ニド(例えは酸化物、硫化物、セラ、化合物等)
等の半導体微粒子を用いる。

一 ブロブスクイト構造を有する化合物（例えはチナム、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウム、二オブ酸カリウム等）等を用いることができる。また前記の下塗り層の半導体層でも異なっていてもよいが、同じ方が好ましいものでも異なっていてもよいが、同じ方が好ましい

しい。まだコストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムを設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリヘニレンスルファイド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PA)、ポリスルホン(OPS)、ポリエチルスルファン(PEFS)、ポリエーテルミド(PEI)、環状ポリオラフィン、プロム化フェノキシ等がある。¹¹環境透明性を確保するために、導電性金属化合物の塗布量はガラスまたはチックの支持材1cm当たり0.01~0.05gとするのが好ましい。

【0.01.6】透明導電性支持体の地図を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの寸法はアルミニウム、錫、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウムおよび錫が好ましい。金属リードは透明基板に接着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドープした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層

を透明基板に設けた後、透明導電膜上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード端部による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。
[0017] (B) 輻光層
半導体微粒子を含む輻光層において、半導体微粒子はいわゆる遮光性微粒子を除く場合において、半導体微粒子を複数種類の粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を組合してよく、この場合小さい粒子の平均サイズは1μm程度以下であるのが好ましい。入射光を吸収・遮断させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きさが、例えば300nm程度までの半導体粒子を組合してもよい。

【0.0.4】半導体微粒子の作製法としては、作化者による発光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行ない、電子と正孔を生ずる。色素感応された半導体微粒子では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。本免明で用いる半導体は、アクリル酸（アクリル酸モノマー）を主成分とする高分子である。アクリル酸は、アクリル酸モノマーを重合して得られる高分子である。アクリル酸は、アクリル酸モノマーを重合して得られる高分子である。

福加が分離法はいずれも好ましいが、さらには清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報室出版(1997年)に記載の硫酸法および堀森法を用いることもできる。これらにシリケート法として、ハーブらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・リサイクル・ソサエティー、第80卷、

[0019] 好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、銅、タンクスステン、ジルコニウム、ハニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、バットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物、ガドミニウム、垂鉛、アンチモンなどの半導体アモルファスの化合物や、垂鉛のセレン化合物、カドミウムの化合物等が挙げられる。他の化合物半導体としては鉛、カリウム、インジウム、カリウム、マグネシウム等が挙げられる。これらの記載の方法や、熱履歴による膜厚調整があり、その製法や熱履歴によれば、膜厚を好ましい。

[0020] 本発明の酸化チタンは、アナターゼ型とルート型の2種類の結晶型があり、しばしば両者はナターゼ型チタンと呼ばれる。

[0021] 酸化チタンは主としてナターゼ型とルート型の2種類の結晶型があり、その製法や熱履歴によれば、膜厚を好ましく、80%以上であることがさらに得られる。また、本発明の酸化チタンは、ナターゼ型チタンが好ましく、80%以上であることがさらに得られる。

(5)

7 ましい。アナザーゼはリチルよりも光吸収の長波長波長が短く、紫外線による光電変換素子の損傷が少ない。なお、アナザーゼ含率は、X線回折法により求めることができる。アナザーゼは、およびリチルからなる群が脱出する群から求めることができる。

(0.027) (2) 半導体微粒子層
半導体微粒子を導電性支持材上に塗布するには、半導体微粒子の分散液またはロイド溶液を導電性支持材上に塗布する方法の他に、前述のソルゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持材の耐通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

(0.028) 半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のソルゲル法の他に、乳液ですり潰す方法、ミルを使って粉砕しながら分散する方法、あるいは半導体を用いる燃焼中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

(0.029) 分散媒としては、水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてボリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、油、またはキレート剤等を分散助剤として用いてよい。ボリエチレングリコールの分子量を変えることで、構がれにいく膜を形成したり、分散液の粘度が界面可能となるので、ボリエチレングリコールを添加することは好ましい。

(0.030) 塗布方法としては、アブリケーション法としてローラ法、ディップ法等、メータリング法としてエアーナイフ法、フレード法等、またアブリケーション法としてターリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4559号に開示されているワイヤーハー法、米特許昭58-1294号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また射出機としてスピinn法やスプレー法も好ましい。湿式印刷法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、滑粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

(0.031) 半導体微粒子の層は單層に限らず、粒径の異なる半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子(あるいは異なるバインダー、添加剤)を含むする塗布層を多層塗布したりすることもできる。

(0.032) 一般に半導体微粒子層の厚さ(透光率の厚さと同じ)が厚くなるほど単位投影面積当たりの持特性が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の伝導距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは

(6)

8 0.1~100μmである。大規模化に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30μmが好ましく、2~25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持材1は、当たり塗布量は0.5~400gが好ましく、5~100gがより好ましい。

(0.033) 半導体微粒子を導電性支持材上に塗布した後で半導体微粒子を電子的に接触させるとともに、導通強度の向上や支持材との密着性を向上させたために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40°C以上700°C未満であり、より好ましくは100°C以上600°C以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持材を用いる場合、高温処理は支持材の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5mm以下の小さい半導体微粒子の併用や触點の存在下での加熱系により可能となる。

(0.034) 加熱処理後半導体微粒子の表面積を増やすたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理や三塗化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

(0.035) 半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持材上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上あるのが好ましく、さらには100倍以上あるのが好ましい。この上層は特に網目はないが、通常100倍程度である。

(0.036) (3) 色素

感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素またはメチレン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換率を上げるために、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とする光層の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその結合を適ふところができる。

(0.037) こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OBz基、SPh基、シアン基、-P(O)(OR)₂基、-OP(O)(OR)₂基、またオキシム、ジオキシム、ヒドロキシノリノン、サリチレートおよびα-ケトエーネレートのようないわば活性基を有するケレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OR)₂基、-OP(O)(OR)₂基が特に好ましい。これらはアルカリ金属等と塩を形成していくともよく、また分子内塩を形成していくともよい。またボリメチレン色素の場合、メチレンがスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸素基を有するなら、この部分を結合基としてもよい。

(0.038) 以下、感光層に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

(0.039) (a) 金属錯体色素

(7)

9 ましい。アナザーゼはリチルよりも光吸収の長波長波長が短く、紫外線による光電変換素子の損傷が少ない。なお、アナザーゼ含率は、X線回折法により求めることができる。アナザーゼは、およびリチルからなる群が脱出する群から求めることができる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式B-1~B-8:

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。一般式 (11) 中、A₁はC₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた配位子を表し、pは0~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれぞれ独立して、

例えは米田特許昭587721号、同464537号、同084365号、同5550544号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特許平10-50512号、W098/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

(0.040) さもなくば、好ましくはそれはそれがそれ自身は下記式 (11):

[0.041] * [B-3]

B-1 COOH COOH

B-2 R_a

B-3 PO₃H

B-4 R_a

B-5 R_a

B-6 R_a

B-7 COOH

B-8 HOOC

* (A1) pBu(B-a)(B-b)(B-c) ··· 式 (11)

により與えられるのが好ましい。C₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NO₂およびSeCNからなる群が脱出する群から選ばれた

No.	(7)				R ₁
	A ₁	P	B ₁	B ₂	
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—
R-7	SON	1	B-1	B-3	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—
R-9	—	2	B-1	B-5	—
R-10	SCN	3	B-6	—	—
R-11	CN	3	B-6	—	—
R-12	SCN	1	B-6	B-2	—
R-13	—	0	B-1	B-1	—

[0045]

[It.5]

14

13

14

13

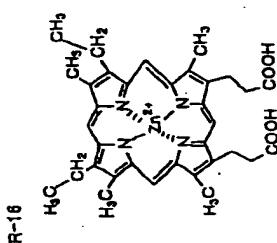
12

(7)

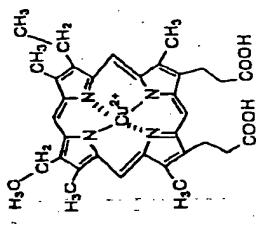
No.	A ₁	P	B ₁	B ₂	R ₁
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—
R-7	SON	1	B-1	B-3	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—
R-9	—	2	B-1	B-5	—
R-10	SCN	3	B-6	—	—
R-11	CN	3	B-6	—	—
R-12	SCN	1	B-6	B-2	—
R-13	—	0	B-1	B-1	—

[0046]

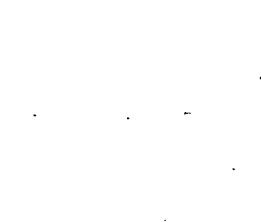
[It.6]



R-16



R-15

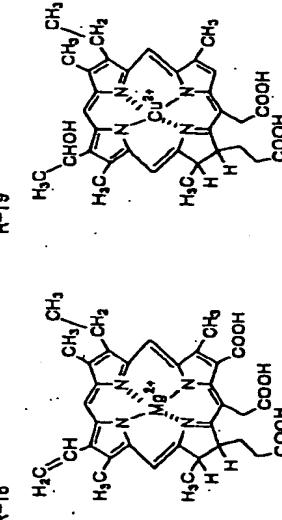


R-17

[It.6]

(9)

R-18



15

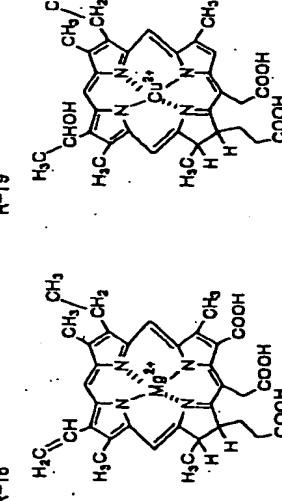
16

17

18

(10)

R-19



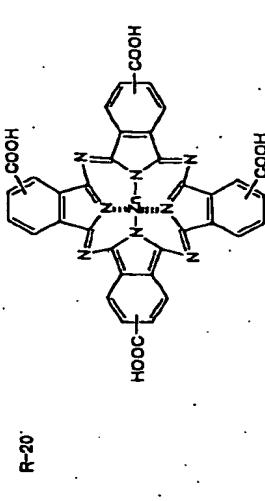
15

16

17

18

19



R-20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30

31

32

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

61

62

63

64

65

66

67

68

69

70

71

72

73

74

75

76

77

78

79

80

81

82

83

84

85

86

87

88

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

319

320

321

322

323

324

325

326

327

328

329

330

331

332

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

347

348

349

350

351

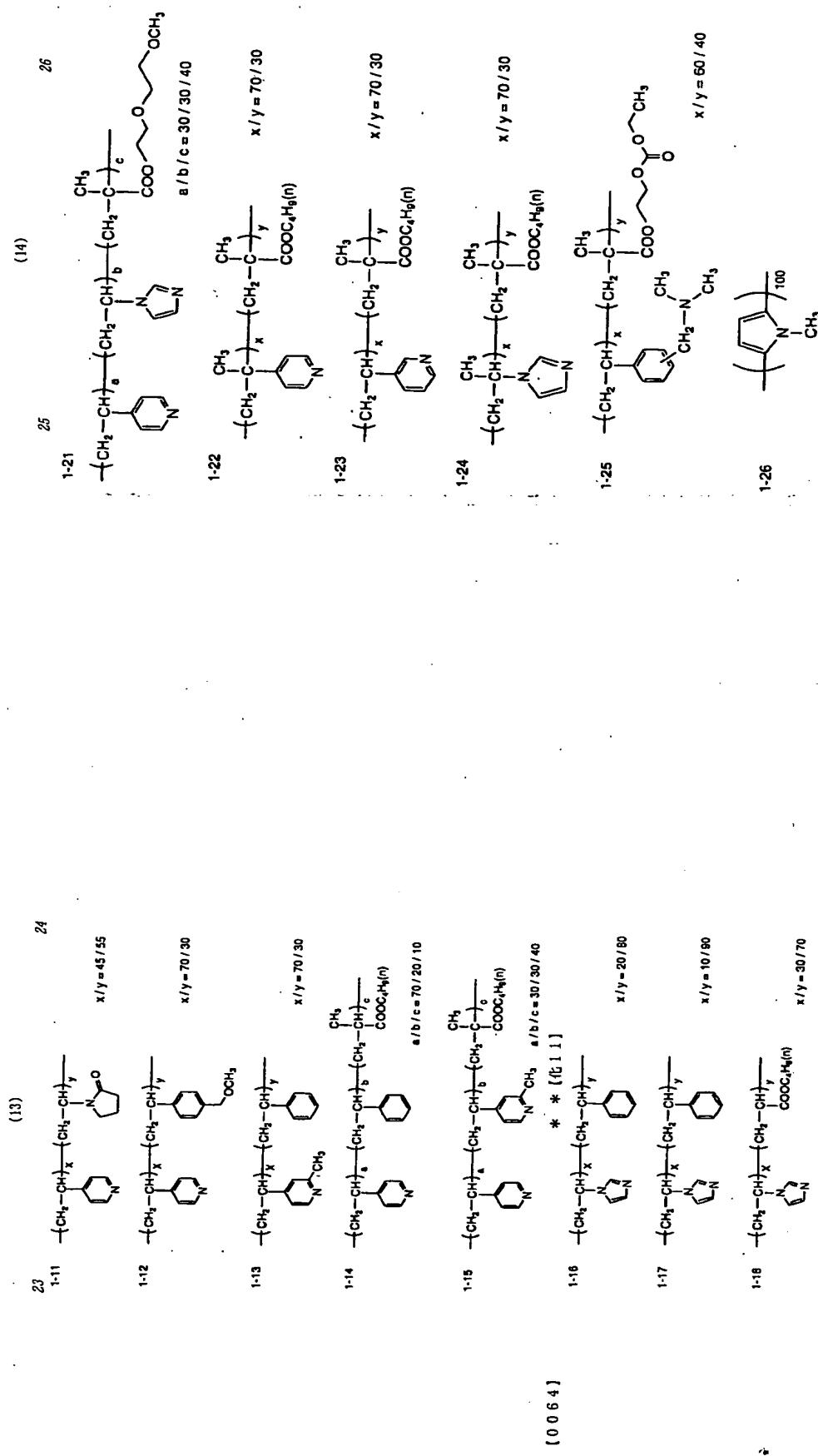
352

353

354

355

356</div



【0066】本発明の高分子化合物は、大津謙行、木下¹¹、アソビス(2-メチルプロピオネート)、
雅悦共著:高分子合成の実験法(化学同人)や大津謙行:誘導皿合反応論 I (ラジカル皿合) (1) (化学同人)
に記載された一般的な高分子皿合法であるラジカル皿合によって合成することができる。本発明の高分子化合物
は、光、電子線、または電気化学的にラジカル皿合させることができるが、特に熱によってラジカル皿合させること
ができる。本発明の高分子化合物が過熱により形
成されると、本発明の高分子化合物によく使用される重合開始剤、例えば
アソビス(2-メチルプロピオネート)、ベンソイルハーオキシド、シンド、ヒープチルハーオクトエートなどの過酸化物系
開始剤等である。

【0067】(2) 塩基性高分子化合物溶液による処理
本発明で、色素吸着電極を処理する係る銀塗料有高分子
の液波は、高分子化合物を溶解し得る任意の溶媒を用い
て調整する。アセトニトリル、メチカルバゼン、ジメチルフルオロキシド等である。

雅性行に詔によれば、こと成さばアシ

(15)

27
28

ルカーボネット、アーブクロクトン等の溶媒を挙げる
ことができる。溶剂の濃度は含窒素複素環の当量換算
で、 n/m^3 以上、 $1.03\text{当量}/\text{m}^3$ 以下、好ましくは、
 $1.0\text{当量}/\text{m}^3$ 以上、 $5.0\text{当量}/\text{m}^3$ 以下であ
る。以下に求電子性架橋剤の好ましい具体例を示すが、
本発明はこれらに限定されるものではない。

[0 0 6 8]

色素電極の処理は、 20°C 以上 8°C 以
下、好ましくは、 40°C ～ 70°C で行う。処理時間は5
分～5時間、好ましくは30分～3時間である。

[0 0 6 9] 本発明の塩基性高分子化合物は、色素吸着
電極、すなわち半導体微粒子に吸着していることが好ま
しい。吸着量は特に制限はないが、色素吸着量の 1.0%
以下(質量比)であることが好ましい。

[0 0 7 0]

(3) 架橋処理

本発明においては、上記により処理された色素電極を、
更に 20°C 以上の求電子性架橋剤を含む溶液で処理する
ことにより、色素電極表面に吸着もしくは付着した合誘
導高分子を部分的に架橋させることもできる。このよう
な求電子性架橋剤としては、例えばハロゲン化アルキ
ル、スルホン酸エチル、酰無水物、酰アリド、 γ -
リシニアート、などが挙げられる。好ましくは、ハロゲ
ン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、またはスルホン
酸エチルであり、より好ましくは、ハロゲン化アルキ
ル、ハロゲン化アラルキルである。

[0 0 7 1]

ハロゲン化アルキル(アラルキル)として
は、ヨウ化アルキル(アラルキル)、臭化アルキル(ア
ラルキル)、塩化アルキル(アラルキル)などが挙げら
れるが、好ましくは、ヨウ化アルキル(アラルキル)で
あり、特にアルキレン(アラルキレン)が好ましい。

[0 0 7 2]

スルホン酸エチルとしては、メタンスル

ホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸エス

タルなどのアルキルスルホン酸エスチル、 p -トルエンス

ルホン酸エスチルなどのアリールスルホン酸エスチルな
どが挙げられる。

(16)

29
30

[0 0 7 3] これら求電子性架橋剤の置換原子との反応
可能な部位の数は2以上10以下であり、好ましくは、
2以上5以下である。更に好ましくは2以上4以下であ
る。以下に求電子性架橋剤の好ましい具体例を示すが、
本発明はこれらに限定されるものではない。

[0 0 7 4]

[化 1 3]

[化 1 4]

[化 1 6]

[化 1 7]

[化 1 8]

[化 1 9]

[化 1 10]

[化 1 11]

[化 1 12]

[化 1 13]

[化 1 14]

[化 1 15]

[化 1 16]

[化 1 17]

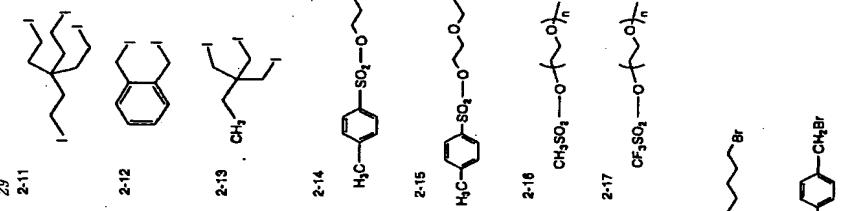
[化 1 18]

[化 1 19]

[化 1 20]

[化 1 21]

[化 1 22]



低溫で液体状態を保つ溶融塩を含む電解質なる。こ
のような溶融塩としては、例えば、WO 95/1845
6号、特開平8-259543号、電気化学第6卷1
号923頁(1997年)、EP-718288号、
J. Electrochim. Soc., Vol. 143, No. 10, 1996(1996), In
org. Chem. 1996, 35, 1168-1178に記載されているリジ
ニウム塩、イミダソリウム塩、トリアソニウム塩など既
知の溶融塩を用いることが出来る。

[0 0 7 8] これらの溶融塩のうち、好ましいものは 2°C 以下で溶融状態となるものであり、さらに好まし
くは $15\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で溶融状態となるものである。 6°C
以下の室温に近い温度で溶融状態となるものを室温溶融
塩と呼ぶこともあり、常温動作条件での効率を高める上
で好ましい。

[0 0 7 9] 好ましく用いることのできる溶融塩として
は、下記一般式(Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) のいずれ
かににより表されるものが挙げられる。

[化 1 20]

[化 1 21]

[化 1 22]

[化 1 23]

[化 1 24]

[化 1 25]

[化 1 26]

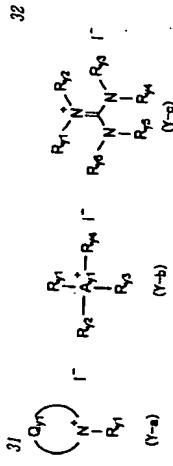
[化 1 27]

[化 1 28]

[化 1 29]

[化 1 30]

[0 0 7 7] (D) 電荷移動層
電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有す
る層である。本発明で用いられる電荷移動層は、比較的



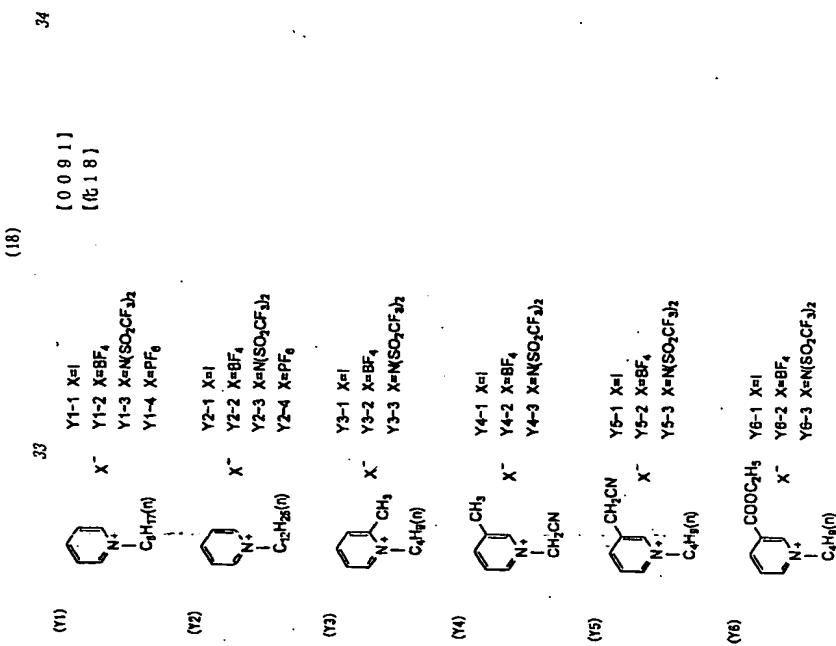
(1081) 一般式 (I-a) 中、 q_1 は置換原子と井に 5
又は 6 周環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表
す。 q_2 は炭素原子、水素原子、置換原子、置換原子及
ニルオキシ基等)、ホスホニル基 (ジエチルホスホニル
基等)、アミド基 (アセチルアミノ基、ベンソイルアミ
ノ基等)、カルバモイル基 (N-ジメチルカルバモイル
基等)、アルカリ基 (メチル基、エチル基、プロピル
基、イソブロピル基、シクロブロピル基、ブチル基、2-
カルボキセチル基、ベンジル基等)、アリール基 (フ
ェニル基、トルイ基)、複数開基 (ビリジル基、イ
ミダゾリル基、フラン基等)、アルケニル基 (ビニル
基、1-ブロベニル基等) 等が挙げられる。

(1082) q_1 により形成される 5 周環は、オキサツ
リール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサジ
アソツリール環、チアソツリール環、チアジアソツリール環、オキサジ
アソツリール環又はトリアソツリール環であるのが好ましく、オ
キサツリール環又はイミダゾリール環であるのが好まし
く、オキサソツリール環又はピマツリール環
等が好ましい。 q_1 により形成される 6 周環
等であるのが好ましく、ビリジン環、ビリジン環
又はビリジン環又はアリジン環であるのが好ましく、
ビリジン環又はアリジン環であるのが好ましい。

(1085) 一般式 (I-a) 又は (I-b) 又は (I-c) によ
り表される化合物は、 q_1 又は q_2 1-ペリ6を介して多量体

([0083]-般式 (Y-1) 中、 A_1 は置換原子又はリソニン原子を表す。-般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中の R₁~R₆はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基である。(好ましくは炭素原子数 1~24、直鎖状であっても分歧状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、1-ヘテロオクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、シクロヘキシリル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘキサヘキシリル基又は無置換のアリル基等)、或いは置換又は無置換のアミノ基又はアセチル基等。

に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.2~5質量%であるのが好ましい。
〔0.0891〕以下に、本発明において好ましく用いられる溶媒の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。
〔0.090〕
〔0.17〕

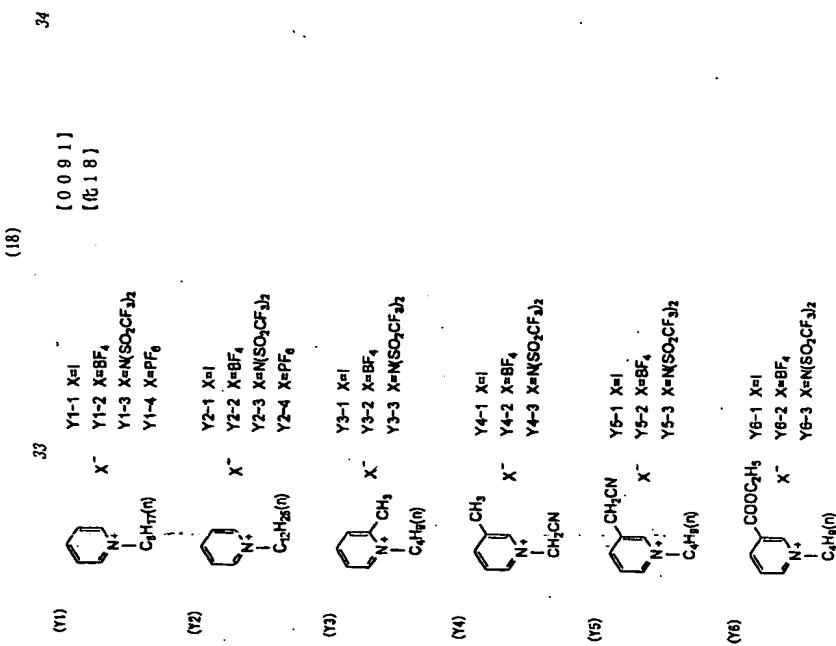


（アセトキシ基、ペソツイルオキシ基等）、アシリカルキニル基（ニトリル基、ベンゼンスルホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基等）、カルバモイル基（N₁-トメチルカルバモイル基等）、アルカリ基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-ブチノリル基がキセチル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、焼却基團（ビリジル基、イダラジル基、フラン基等）、アルケニル基（ビニル基等）が挙げられる。

〔〔00085〕〕一般式 (I-a)、(I-b) 又は (I-c) によ
る表現される化合物は、 η_f 又は η_f^{Hg} を介して多量體

【0086】これらの中溶媒は、単独で使用しても、2種のアニオンでよく、また、ヨウ素アニオンと併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えた溶媒と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂P⁻、CF₃SO₃⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂P⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素を添加することもできる。

対して、1.~20質量%であるのが好みしく、0.2~5質量%であるのがより好みしい。
1.00891以下に、本発明において好ましく用いられ
る溶脂塗膜の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけ
はない。
[0090] 化17]

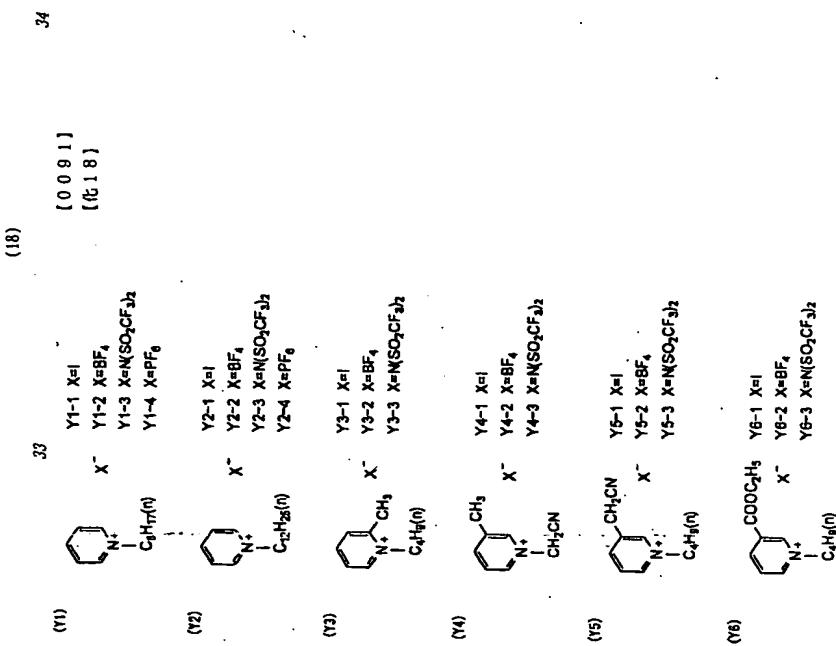


（アセトキシ基、ペソツイルオキシ基等）、アシリカルキニル基（ニトリル基、ベンゼンスルホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基等）、カルバモイル基（N₁-トドメチルカルバモイル基等）、アルカリ基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、イソブロピル基、シクロブロピル基、ブチル基、2-ブチル基がキャリエル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、焼却基團（ビリジル基、イダラジル基、フラン基等）、アルケニル基（ビニル基等）が挙げられる。

〔〔00085〕〕一般式 (I-a)、(I-b) 又は (I-c) によ
る表現される化合物は、 η_f 又は η_f^{Hg} を介して多量體

【0086】これらの中溶媒は、単独で使用しても、2種のアニオンでよく、また、ヨウ素アニオンと併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えた溶媒と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂P⁻、CF₃SO₃⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂P⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素を添加することもできる。

対して、1.~20質量%であるのが好みしく、0.2~5質量%であるのがより好みしい。
1.00891以下に、本発明において好ましく用いられ
る溶脂剤の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけ
はない。
[0009] 1
化17]

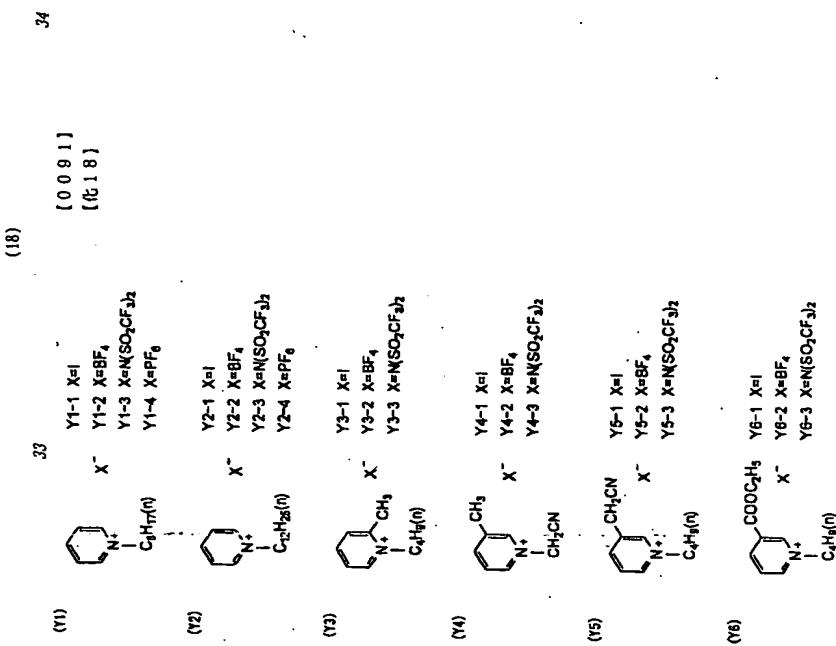


（アセトキシ基、ペソツイルオキシ基等）、アシリカルキニル基（ニトリル基、ベンゼンスルホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基等）、カルバモイル基（N₁-トドメチルカルバモイル基等）、アルカリ基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、イソブロピル基、シクロブロピル基、ブチル基、2-ブチル基がキャリエル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、焼却基團（ビリジル基、イダラジル基、フラン基等）、アルケニル基（ビニル基等）が挙げられる。

〔〔00085〕〕一般式 (I-a)、(I-b) 又は (I-c) によ
る表現される化合物は、 η_f 又は η_f^{Hg} を介して多量體

【0086】これらの中溶媒は、単独で使用しても、2種のアニオンでよく、また、ヨウ素アニオンと併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えた溶媒と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂P⁻、CF₃SO₃⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂P⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素を添加することもできる。

対して、1.~20質量%であるのが好みしく、0.2~5質量%であるのがより好みしい。
1.00891以下に、本発明において好ましく用いられ
る溶脂剤の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけ
はない。
[0009] 1
化17]

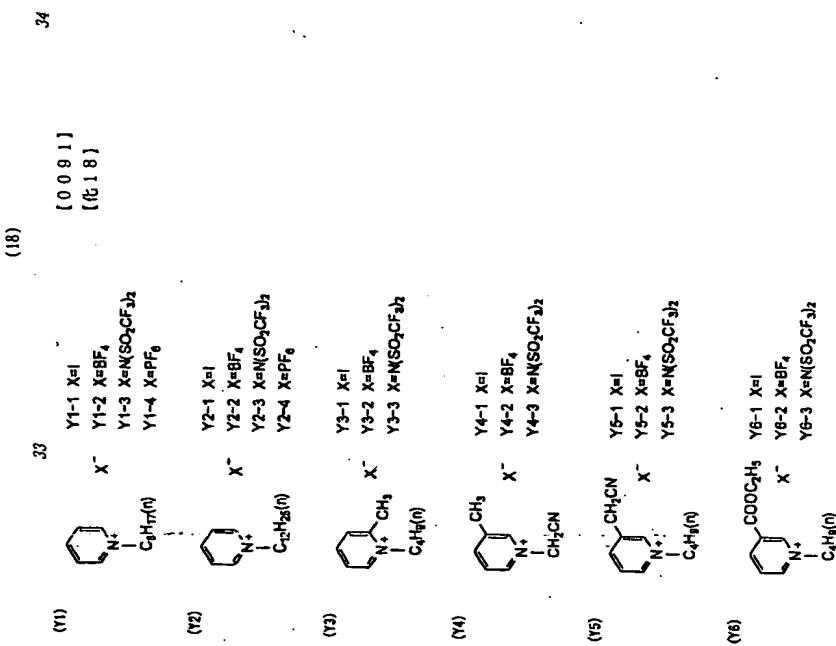


（アセトキシ基、ペソツイルオキシ基等）、アシリカルキニル基（ニトリル基、ベンゼンスルホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基等）、カルバモイル基（N₁-トドメチルカルバモイル基等）、アルカリ基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、イソブロピル基、シクロブロピル基、ブチル基、2-ブチル基がキャリエル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、焼却基團（ビリジル基、イダラジル基、フラン基等）、アルケニル基（ビニル基等）が挙げられる。

〔〔00085〕〕一般式 (I-a)、(I-b) 又は (I-c) によ
る表現される化合物は、 η_f 又は η_f^{Hg} を介して多量體

【0086】これらの中溶媒は、単独で使用しても、2種のアニオンでよく、また、ヨウ素アニオンと併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えた溶媒と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂P⁻、CF₃SO₃⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂P⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素を添加することもできる。

対して、1.~20質量%であるのが好みしく、0.2~5質量%であるのがより好みしい。
1.00891以下に、本発明において好ましく用いられ
る溶脂塗膜の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけ
はない。
[0090] 化17]

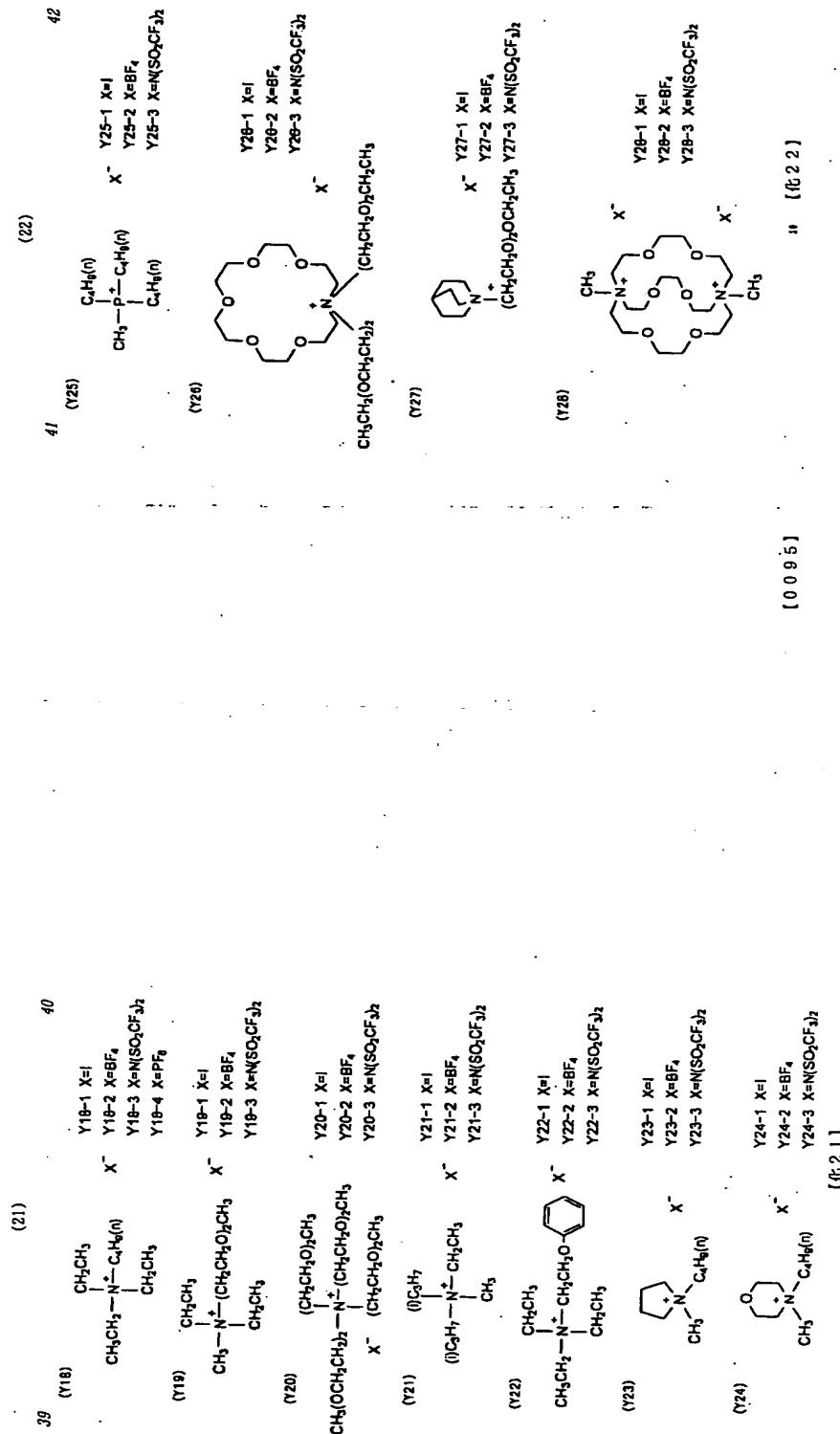


（アセトキシ基、ペソツイルオキシ基等）、アシリカルキニル基（ニトリル基、ベンゼンスルホニル基等）、アミド基（アセチルアミノ基、ベンソイルアミノ基等）、カルバモイル基（N₁-トドメチルカルバモイル基等）、アルカリ基（メチル基、エチル基、プロピル基等）、イソブロピル基、シクロブロピル基、ブチル基、2-ブチル基がキャリエル基、ベンジル基等）、アリール基（フェニル基、トルイル基等）、焼却基團（ビリジル基、イダラジル基、フラン基等）、アルケニル基（ビニル基等）が挙げられる。

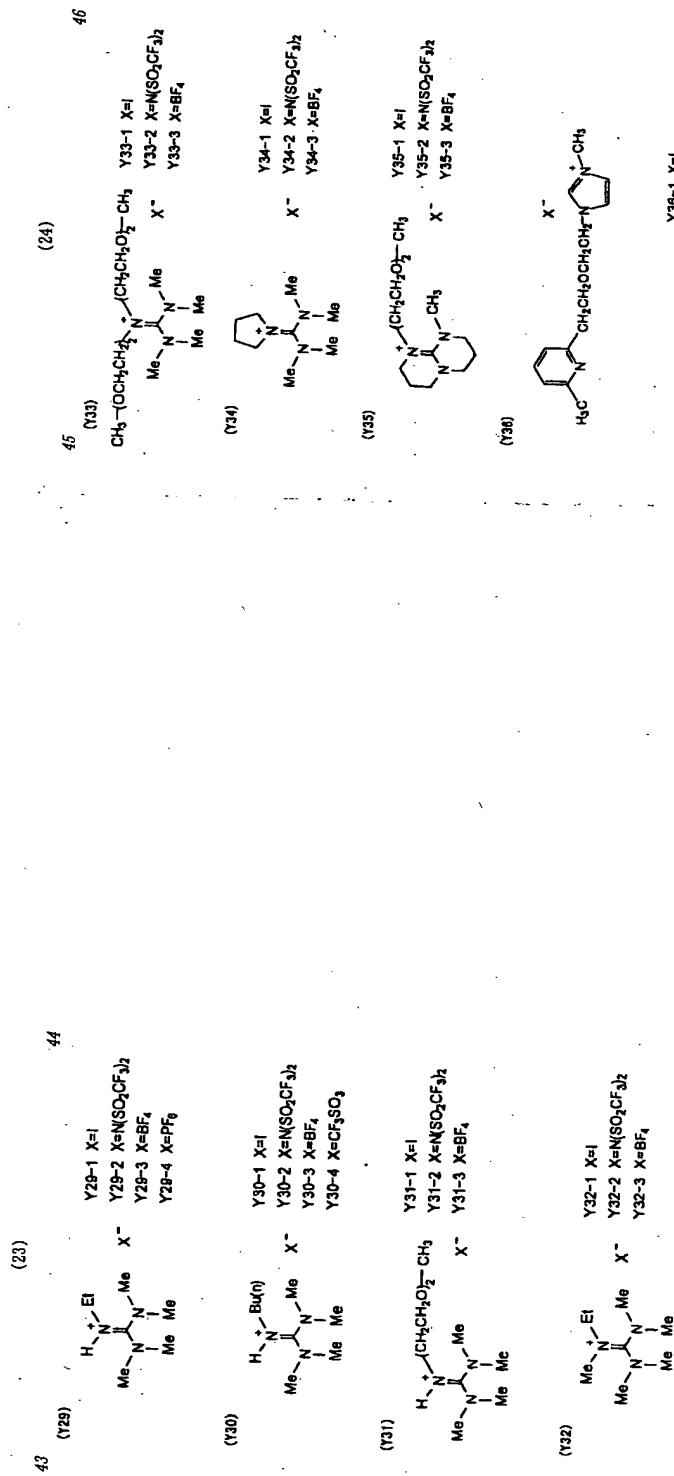
〔〔00085〕〕一般式 (I-a)、(I-b) 又は (I-c) によ
る表現される化合物は、 η_f 又は η_f^{Hg} を介して多量體

【0086】これらの中溶媒は、単独で使用しても、2種のアニオンでよく、また、ヨウ素アニオンと併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えた溶媒と併用することもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、NSC⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂P⁻、CF₃SO₃⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻又はBF₄⁻等が好ましい例として挙げられ、(CF₃SO₂)₂P⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、Li⁺など他のヨウ素を添加することもできる。

対して、1.~20質量%であるのが好みしく、0.2~5質量%であるのがより好みしい。
1.00891以下に、本発明において好ましく用いられ
る溶脂塗膜の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけ
はない。
[0009] 1化17]



[0094]



【0097】

【(23)】

【0097】本発明では、電解質はポリマー添加、オイクル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化（固体化）させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化せざる場合は、”Polymer Electrolyte Reviews”およびJ.R. MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER PUBLISHINGに記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化せざる場合はJ. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Soc., 46779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1939), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Anew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1549(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

【0098】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、合浸法などの方法により色素を把持した電極上にソリ状の電解質層を形成し、その後ジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物で、⁵⁴ ロニトリル、メタクリロニトリル、ジェン類（例えはブ

(25)

47

タジエン、シクロヘンタジエン、イソブレン)、芳香族ビニル化合物(例えはステレン、ローカロルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム)、含留系複素系を有するビニル化合物、4級アミノニウムアミド、N-ヒニル-N-メチルホルムアミド、N-ヒニルホルムアミド、N-ヒニル-N-メチルアミド、ビニルスルホン基、ビニルスルホン基、ビニリデン酸ナトリウム、ビニリデンフルオライド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(例えはメチルビニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等を好ましく使用することができます。モノマー全量に占める多官能性モノマーの好ましい重量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましく、さらには好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。

[0099] 上述のモノマーは、且合開始剤の存在下で、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル重合することができる。ゲル電解質に占めるモノマー類の質量組成範囲は0.5質量%以上70質量%以下であることが好ましくは1.0質量%以上50質量%以下である。また、ポリマーの架橋反応により電解質をケル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好みしい架橋可能な反応性基は、含留系複素系(例えは、ビリジン類、イミダゾール類、チアソール類、オキサゾール類、トリソール類、モルホリン類、ビペリジン類、ビペラジン類など)であり、好みしい架橋剤は、塗膜に対する電離子反応可能な2官能性以上の試薬(例えは、ハロゲン化アルカリ、ハロゲン化アルカリル、スルホン酸エスチル、酸無水物、酰クロライド、イソシアネートなど)である。

[0100] 但尚移動度はその水分の含量が1.0, 0.0 ppm以下であることが好ましく、さらには2.0, 0.0 ppm以下、特に1.0 ppm以下であることがより好ましい。

[0101] (E) 対極

対極は、光電変換系を光電気化学電池としたとき、正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなるが極導電質の導電性支持体と、対極導電質との間に導電性支持基板から構成されていてよい。対極導電質に用いる導電材としては、金(例えば白金、金、銀、アルミニウム、マグネシウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、氧化スズにフッ素をドープしたもの等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、アルミニウム、マグネシウムを用いて極としめて好ましく使用することができる。対極の好みよい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電質を塗布または蒸着して用いる。対極導電基の厚さは特に制限されないが、3μm~10μmが好ましい。対極導電質が金瓦製である場合は、その厚さは好ま

48

49

しくは5μm以下であり、さらにはましくは5mm~3mmの範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好みしくは20Ω/□以下であり、さらには好みは10Ω/□である。[0102] 専電性支持体と対極のいずれか一方または双方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、専電性支持体と対極の少くとも一方が実質的に透明であれば良い。発光効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このようないかんとしては、金風または導電性の導電物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

[0103] 対極は、正孔輸送層間に直接導電材を通して、メッシュまたは熱着(PVD、CVD)するか、導電層を有する導電物の導電層面を貼り付ければよい。また、導電性支持体の導電層と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属性リードを用いるのが好ましい。なお、好みい金属リードの材質および搬送方法、金リード表面による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

[0104] (F) (その他の層)

電極として作用する導電性支持体および対極の一方または両方に、保護層、反反射層等の機能性層を設けてもよい。このような機能性層を多面に形成する場合、同時に多面導電層や逐次塗装層を用いるが、生産性の観点からは同時に多面塗装層が好ましい。同時に多面塗装層では、生産性および塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストリジョン法が適している。これらの機能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

[0105] (2) 光電気化学電池

本発明の光電気化学電池は、上記光電変換系に外部回路で仕事させようとしたものである。光電気化学電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のものでない。本発明の光電変換系を光電池やいかめる太陽電池に適用する場合、そのセル内部は構造的基本的に上述した光電変換系の構造と同じである。本発明の光電変換系を太陽電池に適用する場合とは、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとる。

[0106]

[0106] 以下、本発明の効果を実施例によって具体的に説明する。

[0107] [実施例1]

1. 二酸化チタン粒子含有塗布液の作製

C. J. BarbeauのJ. Am. Ceramic S

(26)

50

い、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを用い、オートクレーブ中の混合反応の温度を230℃に設定して二酸化チタン濃度11質量%の二酸化チタン分散物を合成した。得られた二酸化チタン粒子の平均サイズは約1.0μmである。この分散物に二酸化チタンに對し3.0質量%のポリエチレンゴリコール(分子量20,000、和光純業製)を添加し、混合して塗布液を得た。

[0108] 2. 色素を吸着したスベーサー層付二酸化チタン電極の作製

[0109] 3. 色素を吸着した二酸化チタン電極の処理

[0110] 4. 電解液の注入

[0111] 5. 光電気化学電池の作成

[0112] 6. 光電気化学電池の電極面に、本文記載の上記のようにして作成した電極の電極面に、上記記載の塗布液解説(Y8-1)0.02gから成る電解質5μlを滴下し、減圧下で1時間50℃に加热し、電極細孔中に電解液を浸透させた。

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

*

(27)

51

52

(28)

54

サンプル 番号	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	実験水 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本発明
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.84	5.0	"
4	10.2	0.73	0.68	4.9	"
5	9.2	0.76	0.66	4.5	"
6	10.9	0.88	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.63	3.2	"

【01115】上記実施例の結果から、本発明による電池処理を施した電池は、無処理の電池に対して、開放電圧が増加し、高い光変換率が得られることが判る。また、公知のt-ブチルビリジン、ボリ-4-ヒニルビリジン¹¹を、実施例1に記載と同様の方法で光電気化学電池を組み立て、実施例1記載の方法により、電池性能を測定し、次いでこの電池を60°Cで1ヶ月間放置した後、再び電池性能を測定することで、性能の安定性を調べた。

【01116】【実施例2】実施例1に従い、色素吸着電極を研削した後、実施例1の表-1記載のサンプル1と同様にして、化合物1-17のアセトニトリル溶液で処理した電極を、アセトニトリルで、よく洗浄した後、^{*}

表-3

サンプル 番号	電極材 (V)	初期電極容量 (%)	初期電極充放電 回数	1ヶ月後の電極 容量(V)	1ヶ月後の充放 電回数	1ヶ月後の電極 充放電効率(%)
11	2-6	0.70	5.3	0.70	5.2	100
12	2-7	0.72	5.1	0.72	5.1	100
13	2-14	0.71	5.1	0.70	5.2	100
14	2-16	0.70	4.9	0.71	5.0	100
15	2-17	0.73	4.9	0.72	5.0	100
16	無し(無吸着 のみ)	0.71	5.2	0.69	4.9	100
17	無し(t-ブチル ビリジン)	0.63	4.1	0.62	3.0	100

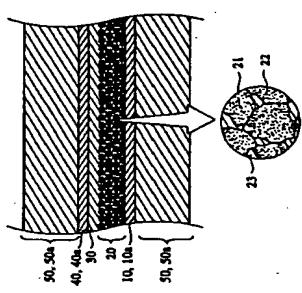
【01118】表-3に示されるように、本発明により、色素吸着電極を含む高分子溶液で色素電極を処理した後、t-ブチルビリジンで処理することにより、開放電圧と充放電効率が高くなり、さらに、加熱状態で放置されてもこの高い性能が維持されることが判る。これに対して公知のt-ブチルビリジンで処理して得た電池は、初期には高い開放電圧と変換率が得られるものの、その後は加熱放置により失われた。

【01119】

【発明の効果】本発明によつて、エネルギー変換効率に優れた色素吸着電極を用いた電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した本発明による光電気化学電池の構成を示す断面図である。¹⁴ 【符号の説明】



【図1】

(29)

53

(30)

54

サンプル 番号	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	実験水 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本発明
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.84	5.0	"
4	10.2	0.73	0.68	4.9	"
5	9.2	0.76	0.66	4.5	"
6	10.9	0.88	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.63	3.2	"

サンプル 番号	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	実験水 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本発明
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.84	5.0	"
4	10.2	0.73	0.68	4.9	"
5	9.2	0.76	0.66	4.5	"
6	10.9	0.88	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.63	3.2	"

サンプル 番号	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	実験水 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本発明
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.84	5.0	"
4	10.2	0.73	0.68	4.9	"
5	9.2	0.76	0.66	4.5	"
6	10.9	0.88	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.63	3.2	"

サンプル 番号	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	実験水 (%)	備考
1	11.2	0.71	0.68	5.2	本発明
2	11.0	0.65	0.65	4.6	"
3	11.0	0.71	0.84	5.0	"
4	10.2	0.73	0.68	4.9	"
5	9.2	0.76	0.66	4.5	"
6	10.9	0.88	0.65	4.6	"
7	11.0	0.66	0.63	4.5	"
8	10.1	0.63	0.63	4.0	比較例
9	9.5	0.61	0.58	3.3	"
10	11.4	0.64	0.63	3.2	"